

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-240155

(43)Date of publication of application : 30.08.1994

(51)Int.Cl.

C08L101/08  
C08F 8/44  
C08K 5/521

(21)Application number : 05-268554

(71)Applicant : W R GRACE &amp; CO

(22)Date of filing : 27.10.1993

(72)Inventor : MUROI SOICHI

(30)Priority

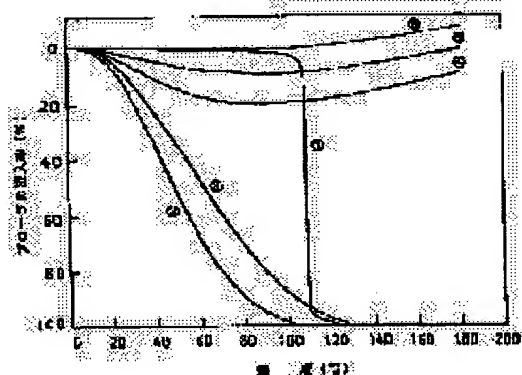
Priority number : 04342508 Priority date : 22.12.1992 Priority country : JP

## (54) STABLE PLASTISOL CAPABLE OF PROVIDING HIGHLY HEAT-RESISTANT FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a plastisol based on a chlorine-free polymer which can provide a high heat-resistant film even at a relatively low heating temp. and possesses excellent storage stability.

CONSTITUTION: In 50 to 200 pts.wt. plasticizer is dispersed 100 pts.wt. polymer particles, with a number average particle diameter of 0.1 to 100  $\mu\text{m}$ , of a copolymer 3 to 20 pts.wt. unsatd. carboxylic acid compd., 0.2 to 10 pts.wt. ethylenically unsatd. compd. reactive with carboxyl groups, and 70 to 96.8 pts.wt. polymerizable unsatd. compd. with at least 10% of the carboxyl groups being neutralized with an alkaline metal compd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-240155

(43)公開日 平成6年(1994)8月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/08	L T B	7242-4 J		
C 0 8 F 8/44	M H V	7308-4 J		
C 0 8 K 5/521	K C B	7242-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-268554

(22)出願日 平成5年(1993)10月27日

(31)優先権主張番号 特願平4-342508

(32)優先日 平4(1992)12月22日

(33)優先権主張国 日本(JP)

(71)出願人 590001706

ダブリュー・アール・グレース・アンド・  
カンパニー・コーン

W R GRACE & CO-CONN  
アメリカ合衆国ニューヨーク州10036-  
7794, ニューヨーク, アベニュー・オブ・  
ジ・アメリカス 1114

(72)発明者 室井 宗一

静岡県沼津市東原651-50

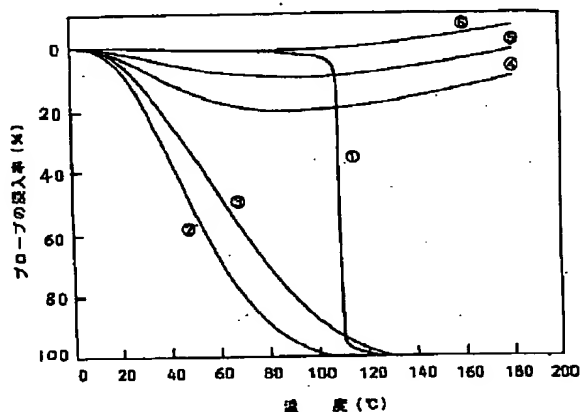
(74)代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外5名)

(54)【発明の名称】 耐熱性に優れたフィルムを与える安定なプラスチック

(57)【要約】

【目的】 比較的低い加熱温度でも耐熱性に優れたフィルムを与え、しかも貯蔵安定性に優れた、塩素を含まないポリマーをベースとするプラスチックを提供する。

【構成】 本発明のプラスチックは、不飽和カルボン酸化合物3～20重量部、カルボキシル基と反応し得るエチレン性不飽和化合物0.2～10重量部、及び重合性不飽和化合物70～98.8重量部の共重合体であって、そのカルボキシル基の少なくとも10%がアルカリ性金属化合物で中和されている、0.1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下の数平均粒子径を有するポリマー粒子100重量部が50～200重量部の可塑剤に分散されていることを特徴とするものである。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 不飽和カルボン酸化合物3～20重量部、カルボキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物0.2～10重量部、及び重合性不飽和化合物70～96.8重量部の共重合体であって、そのカルボキシル基の少なくとも10%がアルカリ性金属化合物で中和されている、0.1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下の数平均粒子径を有するポリマー粒子100重量部が50～200重量部の可塑剤に分散されていることを特徴とするプラスチック。

【請求項2】 不飽和カルボン酸化合物3～20重量部、カルボキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物0.2～10重量部、及び重合性不飽和化合物70～96.8重量部を水中で重合し、得られたポリマーのカルボキシル基の少なくとも10%をアルカリ性金属化合物で中和することを特徴とする請求項1記載のプラスチックを製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は長期の室温貯蔵に耐え、かつ耐熱性に優れたフィルムを与える非塩化ビニル系プラスチックに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】プラスチックとは、ポリマー粒子を液状可塑剤に分散し、必要に応じてフィラーおよびその他の添加物を加えて製造される液状またはペースト状の製品であり、加熱することにより室温で軟質の固体に変化する。すなわちポリマー粒子は、室温の貯蔵では可塑剤に溶解したり、膨潤することなく、もとの形状を維持するが、加熱すれば速やかに可塑剤を吸収してゲル化する。塗装および接着に適したこの性質を利用して、プラスチックは輸送車両、船舶、玩具、加工繊維製品、パッキング材などの分野で有用に利用されている。

【0003】プラスチック用のポリマーとして圧倒的にすぐれているのは、塩化ビニルポリマーである。このポリマーは、最も汎用的なジオクチルフタレート可塑剤として、室温において、数カ月以上にわたって安定なプラスチックを与える。この塩化ビニル系プラスチックを加熱して得られた軟質プラスチックは、強靱で耐熱性にも優れている。ところが環境汚染に対する関心の高まりとともに、塩化ビニルポリマー製品の問題点がしだいに大きくクローズアップされるようになった。すなわち、塩化ビニルポリマー製品を焼却すると塩酸とダイオキシンが発生するが、これらの物質は共に人体に有害であり、環境をひどく汚染するばかりでなく、特に塩酸は焼却設備を腐食させるという問題がある。こういった観点から、都市ごみに入る可能性のある製品から塩化ビニルポリマーを締め出すという動きが起きている。塩化ビニルプラスチックもその中に含まれるのは当然のことである。

【0004】プラスチックそのものは非常に利用価値の高い製品であるから、当然のこととして塩素を含まないプラスチック、すなわち非塩化ビニル系のプラスチックを求める声は高い。しかしながら、塩化ビニルポリマーに匹敵する性能、特に貯蔵安定性に優れ、かつ耐熱性に優れたフィルムを与えるプラスチックを可能にするポリマー粒子の合成は非常に困難である。単純なポリマーやコポリマーの粒子では到底実用的な域に達せず、さまざまな工夫が凝らされている。

10 【0005】塩化ビニルポリマーに代わるプラスチック用のポリマー粒子として、アクリルポリマーやスチレンポリマーが提案されている。もちろん単純なアクリルポリマーではプラスチック粒子としての要求を満たすことができないので、いろいろな条件がつけられている。ドイツ国特許第2,454,235号および第2,529,732号においては、T<sub>g</sub>が35℃以上で、それに関連して定まる粒子径と粒子組成を規定したアクリルポリマー粒子が提案されている。米国特許第4,071,653号においては、可塑剤との相溶性に優れたコアと可塑剤との相溶性に乏しいシェルとから構成されるコア/シェル構造のアクリルポリマー粒子が提案されている。また、米国特許第4,176,028号においては、カルボキシル基またはアミノ基を含有するアクリルポリマー粒子を、気相で揮発性のアルカリまたは酸で中和したプラスチック用粒子が提案されており、米国特許第4,613,639号においては、保護コロイドを結合したスチレンコポリマープラスチック粒子が提案されている。しかしながら、いずれのものも貯蔵安定性及びプラスチックフィルムの耐熱性に関しては塩化ビニルポリマーの域には達していない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、比較的低い加熱温度でも耐熱性に優れたフィルムを与え、しかも貯蔵安定性に優れた、塩素を含まないポリマーをベースとするプラスチックの組成を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者は、先に出願した特願平4-325151号において、水中で重合性不飽和化合物と不飽和カルボン酸化合物とを共重合してポリマー粒子を調製し、これが分散状態にあるときに、ポリマー粒子がもつカルボキシル基の少なくとも10%をアルカリ性金属化合物で中和することによって調製された0.1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下の数平均粒子径を有するポリマー粒子を可塑剤中に分散させることによって得られたプラスチックが、高水準の貯蔵安定性を達成するというを開示した。この方法は、またプラスチックフィルムの耐熱性を改良する上でも非常に効果的であるが、高い耐熱温度を可能にするためには、実用上必要な安定性の水準を過度に超えて高い水準のカルボキシル

化と高原子価のアルカリ性金属化合物での中和を必要とする。この処置は、プラスチックのフィルム形成性を低下させ、高温で長時間の加熱を必要とするようになる。この傾向は実用上非常に大きな問題である。

【0008】本発明者は、上記のような不飽和カルボン酸化合物と重合性不飽和化合物との共重組成に加えて、カルボキシル基と反応し得る官能基をもつエチレン性不飽和化合物を少量追加することによって、上記の好ましくない相関関係を見事に断ち切ることができるということを見出し、本発明を完成するに至った。これにより、フィルム形成性をさほど低下させることもなく、塩化ビニルプラスチックフィルムの耐熱性をはるかにしのぐ塩化ビニルプラスチックを提供することが可能になる。

【0009】即ち、本発明は、不飽和カルボン酸化合物3〜20重量部、カルボキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物0.2〜10重量部、及び重合性不飽和化合物70〜96.8重量部の共重合体であって、そのカルボキシル基の少なくとも10%がアルカリ性金属化合物で中和されている、0.1 $\mu$ m以上100 $\mu$ m以下の数平均粒子径を有するポリマー粒子100重量部が50〜200重量部の可塑剤に分散されていることを特徴とするプラスチックに関するものである。

【0010】更に、本発明は、不飽和カルボン酸化合物3〜20重量部、カルボキシル基と反応し得る官能基を有するエチレン性不飽和化合物0.2〜10重量部、及び重合性不飽和化合物70〜96.8重量部を水中で重合し、得られたポリマーのカルボキシル基の少なくとも10%をアルカリ性金属化合物で中和することを特徴とする上記プラスチックを製造する方法にも関する。

【0011】本発明のプラスチック用コポリマーの組成は、すべてがコポリマーに変換されることを前提として、不飽和カルボン酸化合物3〜20重量部、好ましくは4〜12重量部、カルボキシル基と反応し得る官能基をもつエチレン性不飽和化合物0.2〜10重量部、好ましくは0.5〜5重量部、重合性不飽和化合物70〜96.8重量部、好ましくは83〜95.5重量部である。

【0012】本発明のプラスチック用コポリマーを構成するモノマーとして用いられる不飽和カルボン酸化合物は、得られるプラスチックの貯蔵安定性の改良に寄与すると考えられる。本発明において用いることのできる不飽和カルボン酸の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸及びそのモノエステル、イタコン酸及びそのモノエステル、フマル酸及びそのモノエステルなどが挙げられる。これらの不飽和カルボン酸化合物は、単独でも又は2種以上を複合して使用することもできる。コポリマー中の不飽和カルボン酸の共重合率の範囲は、3〜20重量部、好ましくは4〜12重量部である。こ

の範囲以下では、実用上認知され得る水準の貯蔵安定性が望めない。また、この範囲を超えて不飽和カルボン酸の共重合率が高くなるほど、プラスチックの貯蔵安定性が向上するが、同時にプラスチックを加熱してフィルム化する温度も高くなる。上述の共重合率の範囲を超えると、実用的な条件（250℃以下の温度で5分以下の加熱）でのフィルム形成が不可能になる。

【0013】本発明のプラスチック用コポリマーを構成するモノマーとして用いられる、カルボキシル基と反応し得る官能基をもつエチレン性不飽和化合物は、得られるプラスチックフィルムの耐熱性の改良に寄与すると考えられる。本発明において用いることのできる、カルボキシル基と反応し得る官能基をもつエチレン性不飽和化合物の例としては、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル、2-ヒドロキシエチルアクリレート及びメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート及びメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド及びメタクリルアミド並びにそのアルコキシ化物などが挙げられる。各々の区分に属するモノマーが、単独使用でもよいしあるいは2種以上の複合使用でもよい。コポリマー中の、カルボキシル基と反応し得る官能基をもつエチレン性不飽和化合物の共重合率の範囲は、0.2〜10重量部、好ましくは0.5〜5重量部である。これ以下では耐熱性の改良効果が小さく、またこの範囲を超えるとプラスチック加熱によるフィルムの形成が困難になる。

【0014】また、本発明のプラスチック用コポリマーを構成するモノマーとして用いられる重合性不飽和化合物の例としては、スチレンおよびその誘導体、アルキル基の炭素数が1〜8のメタクリル酸エステル又はアクリル酸エステル、脂肪酸残基の炭素数が1〜8のビニルエステル、アクリロニトリルおよびその誘導体、ブタジエンおよびその誘導体などが挙げられる。これら重合性不飽和化合物は、単独でも複合使用でもよい。その組成は、必要とするプラスチック樹脂の性質によって決定すべきである。

【0015】コポリマー粒子は乳化重合又は懸濁重合で製造される。乳化重合は、全モノマーに対して0.2〜2%の乳化剤と0.05〜5%の重合開始剤を含んだ水をかき混ぜながら50〜95℃に加熱し、この中にモノマーを添加することによって行うことができる。モノマー添加量は25〜60%の範囲が適当である。ここで、乳化剤としてはいろいろなものが利用できるが、例を挙げれば、ステアリン酸ソーダ、オレイン酸ソーダ、ドデシル酸ソーダ、ラウリル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジブチルスルホコハク酸ソーダ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウ

レート、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、スチレン-マレイン酸共重合体のナトリウム塩などの中から選ばれる1種又は2種以上の組合せが挙げられる。重合開始剤としても様々なタイプのものを利用することができるが、例を挙げれば、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過酸化水素、 $\alpha$ -ブチルヒドロパーオキシドなどの水溶性開始剤の中から選ばれる1種又は2種以上の組合せ、またはそれと過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、キュメンヒドロパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリルなどの油溶性開始剤の中から選ばれる1種又は2種以上との組合せ、あるいは過酸化物と亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、酸化第一鉄、酸化第一銅、ソルビン酸、蔗糖などの還元剤との組合せが挙げられる。重合の完結には、3~8時間の重合時間が必要である。

【0016】1回の乳化重合で得られるコポリマー粒子のサイズはそれほど大きくない。かかるサイズは、乳化重合の配合と方法にもよるが、せいぜい0.05~0.3 $\mu$ m程度である。したがって、更に大きな粒子を所望の場合には、はん種重合を行う必要がある。はん種重合は、すでに重合したコポリマー粒子の分散液に、新たな乳化剤ミセルが発生しない範囲で乳化剤を加えて安定化してから重合開始剤を加え、さきに述べた条件下でモノマーを添加して重合させることによって行うことができる。この方法によれば、ほぼ計算どおりに粒子を肥大化させることができる。粒子を計算どおりに肥大化させるには、出来る限り小刻みなはん種重合を繰り返すことが望ましい。

【0017】懸濁重合は、0.05~5%のさきに述べた油溶性開始剤を溶解したモノマーを、モノマーに対して0.5~5%の水溶性ポリマー及び/又は無機微粒子あるいは水溶性ポリマー/界面活性剤混合物を用いて、15~50%のモノマー濃度で激しく攪拌して水中に乳化させ、緩く攪拌を続けながら50~95℃に加熱することによって行うことができる。重合の完結には3~8時間を必要とする。ここで用いられる水溶性ポリマーの例を挙げると、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸ソーダ、スチレン-マレイン酸共重合体のナトリウム塩などの中から選ばれる1種又は2種以上の組合せが挙げられる。また、無機粒子の例を挙げると、リン酸カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化マグネシウム、タルク、クレーなどの中から選ばれる1種又は2種以上の組合せが挙げられる。更に、界面活性剤の例を挙げると、ステアリン酸ソーダ、オレイン酸ソーダ、ドデシル酸ソーダ、ラウリル硫酸ソーダ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、ジブチルスルホコハク酸ソーダ、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、

ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどの中から選ばれる1種又は2種以上の組合せが挙げられる。

【0018】この方式で製造されるコポリマー粒子は、乳化重合で製造されるものよりもはるかに大きい。懸濁重合の配合と攪拌条件にもよるが、得られる粒子サイズは数 $\mu$ mから数十 $\mu$ mである。乳化重合と異なり、はん種重合が適用できないので、事後の粒子サイズの制御は不可能である。

【0019】いずれの方法にせよ、製造されたポリマー粒子は、分散状態で、それがもつカルボキシル基を温度5℃~95℃、pH7~14においてアルカリ性金属化合物で中和してから乾燥することにより、プラスチック樹脂としての粉末ポリマーに変化させることができる。中和は、アルカリ性金属化合物の水溶液を用いることが好ましく、乾燥に際しては噴霧乾燥機を用いるのが一般的である。

【0020】水中での共重合で製造するポリマー粒子の適当な大きさは、数平均粒子径で表して、0.1~100 $\mu$ m、好ましくは0.3~20 $\mu$ mである。これよりも粒子サイズが小さくなればペースト化するのに必要な可塑剤の量が多くなって、過度に柔軟なプラスチックフィルムを与えることになる。他方、この範囲を超えてポリマー粒子が大きくなれば、可塑剤の吸収速度が遅くなってフィルム形成に過大な加熱時間を必要とするようになる。

【0021】噴霧乾燥で得られる粒子は直径が数 $\mu$ m~数百 $\mu$ mもあるが、これは多数の1次粒子（水中の重合で生成したポリマー粒子）が集合・凝結した2次粒子である。この粒子サイズは、基本的にはさほど重要ではない。なぜならば、2次粒子を可塑剤に分散するときには、攪拌作用によって一部を除いて1次粒子に分散されるからである。したがって、プラスチック化するのに必要な可塑剤量、プラスチックの流動性や貯蔵安定性及びフィルム形成速度（即ち、可塑剤の吸収速度）などのプラスチックに係わる重要な性質を支配するのは1次粒子である。

【0022】不飽和カルボン酸化合物、カルボキシル基と反応し得る官能基をもったエチレン性不飽和化合物及び重合性不飽和化合物との共重合によって生成したコポリマーのカルボキシル基をアルカリ性金属化合物で中和することではじめてプラスチックの貯蔵安定性及びプラスチックフィルムの耐熱性の向上という本発明の目的の達成が可能になる。かかる目的で利用できるアルカリ性金属化合物の例を挙げれば、1価のアルカリ性金属化合物である水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、2価のアルカリ性金属化合物である水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酢酸マグネシウム、酢酸ジルコニル、亜鉛アンモニウムクロライド、亜鉛アンモニウムアセテート、ジルコニルアンモニウムアセテート、3価のアルカリ性金

属化合物である水酸化アルミニウム、塩基性酢酸アルミニウムなどである。1価よりも2価、2価よりも3価のアルカリ性金属の方が優れた安定性と高い耐熱温度を与えるが、同時にフィルム形成温度も上昇する。したがって用いるアルカリ性金属の種類は、プラスチックの目的に応じてもっとも適合するものが選ばなければならない。

【0023】カルボキシル基の中和度も重要なプラスチック性能に大きな影響を及ぼす。中和度が高ければ高いほど、貯蔵安定性とフィルムの耐熱性は向上するが、同時にフィルム形成温度も高くなる。また、実際の中和においては、ポリマーのカルボキシル基を100%中和することは不可能である。中和可能な程度は不飽和カルボン酸化合物の種類と粒子サイズでかなり異なる。たとえば、7重量%のメタクリル酸と1重量%のグリシジルメタクリレートとを共重合したスチレンポリマーで数平均粒子径が約0.5 $\mu$ mなら18%、メタクリル酸の代わりに7重量%のアクリル酸と1重量%のグリシジルメタクリレートとを共重合したスチレンポリマー粒子であれば数平均粒子径が約0.5 $\mu$ mで69%といったところである。これはおそらくアルカリ性金属化合物で中和されるのは表面または表面近くの層のカルボキシル基であり、粒子の内部深くイオンが侵入してカルボキシル基を中和することがないからであろうと考えられる。また、メタクリル酸コポリマー粒子に比べてより親水性のアクリル酸を共重合したコポリマー粒子のほうが格段に中和度が高いが、これは後者のほうがより多くのカルボキシル基が粒子表面およびその近傍に分布されるからであろうと考えられる。実用的には中和度は必ずしも100%である必要はないが、本発明のプラスチックにおいて

は、ポリマーのカルボキシル基の少なくとも10%が中和されていなければならない。中和度が10%以下であると、実用に耐えるプラスチック貯蔵安定性及びプラスチックフィルムの耐熱性が得られない。実際には、10~80%の中和度を有することが好ましい。

【0024】かくして得られたプラスチック用コポリマー粒子は、可塑剤中に分散してプラスチックとされる。ここで利用可能な可塑剤の例としては、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ブチルシクロヘキシルフタレート、ブチルオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジイソデシルフタレートなどのフタル酸エステル、ジ-2-エチルヘキシルアジベート、ジイソデシルアジベートなどのアジピン酸エステル、トリクレジルホスフェート、2-エチルヘキシルホスフェートなどのリン酸エステル、ジオクチルアゼレート、トリ-2-エチルヘキシルサイトレート、アセチルトリブチルサイトレートなどのクエン酸エステル、グリセロールジアセテートラウレートなどのアセチル化グリセライド、エポキシ化大豆油及びエポキシ化アマニ油などのエポキシ化グリセライドが挙げられる。

【0025】可塑剤は、プラスチックの流動性、フィルム形成性およびフィルム物性に影響を与える。基本的には、ポリマーとの相溶性が大事である。極端に相溶性が劣れば、加熱しても溶融して連続フィルムを形成しないが、わずかに劣ってもフィルム形成後に可塑剤が内部からフィルム表面ににじみ出して実用上問題となる。したがって、可塑剤はポリマーとの相溶解性を十分に見極めて、慎重に選定することが肝要である。添加量はプラスチック用ポリマー粒子100重量部に対して、50~200重量部(50~200phr)の範囲である。

【0026】プラスチックの流動性およびフィルム物性は種々の添加剤で調整することができる。必要に応じて、界面活性剤、顔料、充填剤、発泡剤および溶媒などの添加剤を加えることによって上記諸特性の調整が行われる。このうち、溶媒は、機能的には可塑剤と同じであるが、フィルム形成後に揮散するので、形成されるフィルムを軟化することなく、プラスチックの流動性を改良することができる。但し、あまり大量の溶媒の添加はプラスチックの特色を損なうので、溶媒の添加量はプラスチック用ポリマー100重量部に対して10重量部以内にとどめるべきである。

【0027】以下比較例および実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

#### 【0028】比較例1

市販のプラスチック用塩化ビニル粉末(商品名ゼオン121、日本ゼオン製)を入手し、通常行われる方法でジオクチルフタレート(DOP)に分散してペースト化してプラスチックとした。プラスチックにするために添加したDOP量、その初期粘度、23℃における貯蔵安定性(粘度上昇率)、最低フィルム形成温度、耐熱温度及びフィルムの透明性を表1にまとめて示す。なお、貯蔵安定性、最低フィルム形成温度及び耐熱温度の測定は以下の方法によった。

#### 【0029】貯蔵安定性

プラスチックの粘度は東京計器(株)製B型粘度計を用いて室温(23℃)で測定した。プラスチックはチキソトロピックな性質を示すので、粘度は平衡に達したときの値とした。貯蔵安定性は、室温に放置してから測定した粘度をプラスチック調製直後の粘度(初期粘度)で割った倍率で表した。

#### 【0030】最低フィルム形成温度

アルミニウムホイルの上にプラスチックを約1mmの厚さに塗った試料数点を作成した。この試料を所定の温度で10分間加熱してから冷却し、連続フィルム化しているかどうか官能的に判断した。試験は、80℃からはじめ、10℃刻みに加熱温度を上げ、連続フィルムが形成される最低の温度を決定した。

#### 【0031】耐熱温度

プラスチックを180℃で20分間加熱して厚さ約4mmのプラスチックシートを作成した。このシートを試料

として、TMA（セイコー電子工業製120C型）を用いて、耐熱温度を測定した。用いたプローブは直径2mmの針入プローブ、加重10gで行った。

【0032】試料シートを-5℃に冷却してセットし、4℃/分の速度で昇温した。温度が0℃に上昇するのを待って針入を開始し、温度の関数として針入度を測定した。針入度は温度の上昇当初ゼロのままで推移するか、あるいはゆっくりした速度ですすむにすぎないが、試料シートに特有の温度を越えると、その速度は急激に速まり、石英ガラス台に当たって停止した。耐熱温度は10 プローブが測定試料シートの厚さの50%侵入した温度とした。なお、温度の関数としてのプローブの侵入率のデータを、ほかのプラスチックフィルムに関するデータと比較して図1に示す(①)。

#### 【0033】比較例2

かき混ぜ機と還流冷却器を取り付けた内容積1,000mlのガラス製重合装置に、スチレン(St)/メタクリル酸(MAA)(93/7)の混合モノマー200g、純水592gを仕込み、これに乳化剤としてアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-L)の50%水溶液4gと過硫酸アンモニウムの10%水溶液4gを加え、250rpmでかき混ぜながら、温度を90℃に上げた。4時間加熱すると、モノマーの還流が見られなくなった。さらに同条件で2時間反応を続けて重合を完了させた。かくして得られたラテックスを種に、通常行われるはん種重合法でその粒子径を肥大化させた。種ラテックスの表面張力は65dyne/cmであったので、まず10%のアルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム水溶液を添加して、表面張力をこの界面活性剤の臨界ミセル濃度以下の表面張力、30dyne/cmに下げて安定化し、濃度を20%に調節した。この安定化した種ラテックス5gに、純水592g、St/MAA(93/7)混合モノマー200g、過硫酸アンモニウムの10%水溶液4gを加え、250rpmでかき混ぜながら温度を90℃に上げた。4時間加熱するとモノマーの還流が見られなくなった。更に、同条件で2時間反応を続けて重合を完了させた。重合率は98%、数平均粒子径は0.23μmであった。これを種ラテックスとして、もう一度同じ手順で、種ラテックスに対して20倍のSt/MAA(93/7)混合モノマーでははん種重合して、ラテックス粒子を肥大化させた。重合率は98%、数平均粒子径は0.53μmであった。なお、数平均粒子径は、大塚電子株式会社製電気泳動光散乱光度計ELS-800型で測定した。

【0034】得られたラテックスを水酸化ナトリウムで中和、イオン化した。中和は、5%の水酸化ナトリウム水溶液を添加してpHを9.5に調節することによって行った。ここで加えられた水酸化ナトリウムの量は、共重合したメタクリル酸の28%を中和する量に相当し

た。次いで、固形分濃度を12.5%に調節してから、ノズル口径711μmの噴霧乾燥機(ヤマト科学株式会社製、バルビスミニGS35型)を用いて、入り口温度120℃、出口温度60℃で噴霧乾燥した。得られた粒子は、直径が5~200μmの多孔性の2次粒子であった。

【0035】このポリマー粉末をジオクチルフタレート(DOP)に分散してプラスチックにした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。また、温度の関数としてのプローブの侵入率のデータを、他のプラスチックフィルムのデータと比較して図1に示す(②)。

#### 【0036】比較例3

モノマーをSt/MAA(93/7)混合モノマーからSt/MAA/グリシジルメタクリレート(GMA)(92.9/7/0.1)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/GMA(92.9/7/0.1)共重合体ラテックスを合成した。重合率は98%、数平均粒子径は0.52μmであった。また、比較例2と同様にして水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。また、温度の関数としてのプローブの侵入率のデータを、他のプラスチックフィルムのデータと比較して図1に示す(③)。

#### 【0037】実施例1及び2

モノマーをSt/MAA(93/7)混合モノマーからSt/MAA/GMA(92.5/7/0.5)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/GMA(92.5/7/0.5)共重合体ラテックスを合成した。重合率は98%、数平均粒子径は0.52μmであった。かくして得られたラテックスを2分割した。一つは水酸化ナトリウム(実施例1)で、もう一つは水酸化カルシウム(実施例2)で中和した。水酸化カルシウムによる中和に際しては、その飽和水溶液を水酸化ナトリウム等量分だけ加えた。濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。また、実施例1で得られたプラスチックフィルムに関する温度の関数としてのプローブの侵入率のデータを、他のプラスチックフィルムのデータと比較して図1に示す(④)。

#### 【0038】実施例3及び4

モノマーをSt/MAA(93/7)混合モノマーからSt/MAA/GMA(92/7/1)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/GMA(92/7/1)共重合体ラテックスを合成した。重合率は98%、数平均粒子径は0.51μ



mであった。かくして得られたラテックスを2分割した。一つは水酸化ナトリウム(実施例3)で、もう一つは水酸化カルシウム(実施例4)で中和した。濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。また、実施例3で得られたプラスチックフィルムに関する温度の関数としてのブロープの侵入率のデータを、他のプラスチックフィルムのデータと比較して図1に示す(5)。

#### 【0039】実施例5

モノマーをSt/MAA(93/7)混合モノマーからSt/MAA/GMA(91/7/2)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/GMA(91/7/2)共重合体ラテックスを合成した。重合率は98%、数平均粒子径は0.5μmであった。水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。また、温度の関数としてのブロープの侵入率のデータを、他のプラスチックフィルムのデータと比較して図1に示す(6)。

#### 【0040】実施例6

モノマーをSt/MAA(93/7)混合モノマーからSt/MAA/GMA(93/4/3)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/GMA(93/4/3)共重合体ラテックスを合成した。重合率は98%、数平均粒子径は0.55μmであった。水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0041】実施例7

モノマーをSt/MAA(93/7)混合モノマーからSt/MAA/GMA(84.8/15/0.2)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/GMA(84.8/15/0.2)共重合体ラテックスを合成した。重合率は98%、数平均粒子径は0.48μmであった。水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0042】実施例8

実施例3で得られたSt/MAA/GMA(92/7/1)のポリマー粉末にグリセロールジアセテートモノラウレート(GDML)を配合してプラスチックとし、その諸性質を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0043】実施例9

モノマーをメチルメタクリレート(MMA)/MAA/GMA(92/7/1)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、MMA/MAA/GMA(92/7/1)共重合体ラテックスを合成した。重合率は99%、数平均粒子径は0.76μmであった。比較例2と同様に水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでアセチルトリブチルサイトレート(ATBC)に分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0044】実施例10

モノマーをSt/ブチルアクリレート(BA)/MAA/GMA(82/10/7/1)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/BA/MAA/GMA(82/10/7/1)共重合体ラテックスを合成した。重合率は99%、数平均粒子径は0.73μmであった。比較例2と同様に水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例11

モノマーをSt/アクリル酸(AA)/GMA(92/7/1)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/AA/GMA(92/7/1)共重合体ラテックスを合成した。重合率は99%、数平均粒子径は0.48μmであった。比較例2と同様に水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0046】実施例12

モノマーをSt/AA/GMA(94/4/2)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/AA/GMA(94/4/2)共重合体ラテックスを合成した。重合率は99%、数平均粒子径は0.51μmであった。ポリマーを水酸化カルシウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0047】実施例13

モノマーをSt/MAA/ブトキシメチルアクリルアミド(BuMAM)(92/7/1)混合モノマーに変えて、他の条件は比較例2と全く同じにして、St/MAA/BuMAM(92/7/1)共重合体ラテックスを合成した。重合率は97%、数平均粒子径は0.58μ

mであった。ポリマーを水酸化ナトリウムで中和してから濃度を12.5%に調節し、噴霧乾燥してポリマー粉末とした。次いでDOPに分散してプラスチックとした。プラスチックに係わる性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0048】実施例14

実施例3で得られたSt/MMA/GMA(92/7/1)のポリマー粉末をエポキシ化大豆油(以下、「ESB」と称する)(旭電化工業株式会社製、アデカサイザーO-130P)に分散してプラスチックとした。このプラスチックに関する性能を比較例1と同様の方法で測定

\* 定し、結果を表1に示す。

#### 【0049】実施例15

実施例3で得られたSt/MMA/GMA(92/7/1)のポリマー粉末を、エポキシ化アミノ油(以下、「ELS」と称する)(旭電化工業株式会社製、アデカサイザーO-180A)に分散してプラスチックとした。このプラスチックに関する性能を比較例1と同様の方法で測定し、結果を表1に示す。

#### 【0050】

#### 【表1】

表1

実施例 番号	モノマー組成							1次 粒子径 ( $\mu$ m)	中和 剤	中和率 (%)	可塑剤	
	St	MMA	BA	AA	MAA	GMA	BuMA				種類	phr
比較例1	(ポリ塩化ビニル)							-	-	-	DOP	80
比較例2	93	-	-	-	7	-	-	0.53	NaOH	18	DOP	80
比較例3	92.9	-	-	-	7	0.1	-	0.52	NaOH	18	DOP	80
実施例1	92.5	-	-	-	7	0.5	-	0.52	NaOH	18	DOP	100
実施例2	92.5	-	-	-	7	0.5	-	0.52	Ca(OH) <sub>2</sub>	18	DOP	100
実施例3	92	-	-	-	7	1	-	0.51	NaOH	18	DOP	100
実施例4	92	-	-	-	7	1	-	0.51	Ca(OH) <sub>2</sub>	18	DOP	100
実施例5	91	-	-	-	7	2	-	0.5	NaOH	18	DOP	110
実施例6	93	-	-	-	4	3	-	0.55	NaOH	17	DOP	110
実施例7	84.8	-	-	-	15	0.2	-	0.48	NaOH	23	DOP	110
実施例8	92	-	-	-	7	1	-	0.51	NaOH	18	GDNL	100
実施例9	-	92	-	-	7	1	-	0.76	NaOH	21	ATBC	90
実施例10	82	-	10	-	7	1	-	0.73	NaOH	19	DOP	100
実施例11	92	-	-	7	-	1	-	0.48	NaOH	69	DOP	120
実施例12	94	-	-	4	-	2	-	0.51	NaOH	63	DOP	110
実施例13	92	-	-	-	7	-	1	0.58	NaOH	18	DOP	100
実施例14	91	-	-	-	7	2	-	0.5	NaOH	18	ESB	100
実施例15	91	-	-	-	7	2	-	0.5	NaOH	18	ELS	100

表1 (続き)

実施例 番号	粘度 ボイズ	23℃での粘度上昇倍率			最低フィルム 形成温度 (℃)	耐熱温度 (℃)	フィルムの 透明性
		7日後	30日後	60日後			
比較例1	32	1.2	1.5	1.6	120	110	透明
比較例2	114	1.0	1.4	2.1	90	50	透明
比較例3	191	1.0	1.3	2.0	90	64	透明
実施例1	158	1.0	1.4	1.9	90	180以上	ほぼ透明
実施例2	224	1.0	1.3	1.7	120	180以上	半透明
実施例3	172	1.0	1.3	1.8	90	180以上	ほぼ透明
実施例4	232	1.0	1.1	1.7	140	180以上	不透明
実施例5	188	1.0	1.3	1.8	120	180以上	ほぼ透明
実施例6	147	1.0	1.6	2.2	150	180以上	ほぼ透明
実施例7	219	1.0	1.4	1.4	200	168	ほぼ透明
実施例8	292	1.0	1.7	2.3	90	180以上	半透明
実施例9	186	1.0	1.9	3.9	100	71	ほぼ透明
実施例10	268	1.0	2.6	7.1	90	180以上	ほぼ透明
実施例11	232	1.0	1.2	1.2	130	180以上	不透明
実施例12	182	1.0	1.2	1.3	200	180以上	不透明
実施例13	182	1.0	1.4	1.9	90	180以上	ほぼ透明
実施例14	152	1.0	1.2	1.3	120	180以上	半透明
実施例15	148	1.0	1.2	1.3	120	180以上	半透明

以上の比較例と実施例から明らかなように、プラスチック  
ゾルにとって実用上もっとも重要な性質であるプラスチック  
ゾルの貯蔵安定性と、フィルム性能として重要なプラスチック  
ゾルフィルムの耐熱性は、適度に中和されたカルボキシル基、及びこれと化学的に反応する官能基をプラスチック  
ゾルポリマー中に導入することによって驚くべき水準にま  
で高められる。

【0051】プラスチックゾルの貯蔵安定性は、特願平4-  
325151号で開示されているように、不飽和カルボ  
ン酸化合物の種類と共重合率、中和用アルカリ金属の種  
類及び1次粒子サイズに支配される。不飽和カルボン酸  
化合物に関しては、コポリマーにおけるその共重合率が  
高くなるほど貯蔵安定性は向上する。また同じ共重合率  
であっても、粒子表面に分布しやすいタイプ、すなわち  
アルカリ性金属での中和率の高いタイプほど高い貯蔵安  
定性を与える。不飽和カルボン酸化合物を共重合用コモ  
ノマーとしてポリマー中にカルボキシル基を導入して  
も、カルボキシル基が未中和のままでは高い貯蔵安定性  
は期待できないが、そのカルボキシル基をアルカリ金属  
化合物で中和することによって、プラスチックゾルの貯蔵安  
定性は著しく高められる。安定性の向上に関していえ  
ば、中和に用いるアルカリ金属の原子価が高いほど効果

的である。粒子径についていえば、大きくなるほど貯蔵  
安定性にすぐれるが、数平均粒子径が0.3 μmを越え  
ると、改良効果もそれほど顕著でなくなる。

【0052】この貯蔵安定性を高める手だてのうち、粒  
子表面に分布しやすい不飽和カルボン酸化合物の選択、  
高い不飽和カルボン酸化合物の共重合率および高原子価  
アルカリ性金属化合物によるカルボキシル基の中和は、  
プラスチックゾルフィルムの耐熱性を高める方向でもある。  
ところがこの方向はプラスチックゾルフィルムの形成性を損  
なう方向でもある。最低フィルム形成温度も、5分間の  
加熱で250℃を越えると、実用上問題が生じるように  
なる。したがって、これらの方法でプラスチックゾルの耐熱  
性を過度に高めるのは実用上問題である。

【0053】カルボキシル基と化学的に反応しうる官能  
基をポリマー中に導入することによって、この耐熱性と  
フィルム形成性の低下との好ましくない相関関係を断ち  
切ることができた。わずかに0.2%以上のカルボキシ  
ル基反応性官能基を導入することにより、フィルム形成  
性をそれほど低下させることなく、プラスチックゾルフィ  
ルムの耐熱性は驚異的に改良される。特に、カルボキシ  
ル基と化学的に反応しうる官能基を0.5%以上導入する  
と、200℃に至るまでTMAプローブの侵入がほとん

と見られないほど、その耐熱性が向上する。

【0054】

【発明の効果】以上に説明したように、本発明により、塩素を含まないポリマー組成で、従来の技術では達成し得なかった高水準の貯蔵安定性をもち、驚異的な耐熱性を示すフィルムを与えるプラスチックを可能にする。このプラスチックは、従来、塩化ビニル系プラスチックが利用されていた輸送車両、船舶、玩具、加工繊維製品、パッキング材などの分野の用途でそれを代替して、環境汚染に寄与するばかりか、塩化ビニル系プラスチックでは不可能であった高い耐熱温度と優れた耐候性を活用して、これまで塩化ビニル系プラスチックではなし得なかった新しい用途の開拓を可能にする。

\*

\*【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例のプラスチックにより得られたフィルムに関して、温度の関数としてTMAプローブの侵入率を示す図である。

図中、①は比較例1（ポリ塩化ビニル-80phr DOP）、②は比較例2（St/MAA 93/7-80phr DOP）、③は比較例3（St/MAA-Na/QMA 92.9/7/0.1-80phr DOP）、④は実施例1（St/MAA-Na/QMA 92.5/7/0.5-100phr DOP）、⑤は実施例3（St/MAA-Na/QMA 92/7/1-100phr DOP）、⑥は実施例5（St/Maa-Na/QMA 91/7/2-110phr DOP）である。

【図1】

